

2/7/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009806241

WPI Acc No: 1994-086096/199411

Fibre bundle bonding agent for continuous strand mat of FRP - comprising reaction prod. of fumaric acid or maleic acid and ethylene glycol

Patent Assignee: ASAHI FIBREGLASS CO (ASAJ)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6009796	A	19940118	JP 8777467	A	19870401	199411 B
			JP 91308280	A	19870401	

Priority Applications (No Type Date): JP 8777467 A 19870401; JP 91308280 A 19870401

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6009796	A		4	C08J-005/04	Div ex application JP 8777467

Abstract (Basic): JP 6009796 A

The agent as a reaction prod. of fumaric acid or maleic acid and ethylene glycol.

One of the continuous stand mat (CSM-1) is prepd. by stacking glass fibre bundles made fro 40 glass fibres whose surfaces are coated with some additives. The unsatd. alkyd resin is, e.g. a fumaric acid-ethylene glycol alkyd resin (AR-1).

USE/ADVANTAGE - The continuous strand mat is used as reinforcements for FRP. The fibre bundle bonding agent has a high curing rate and prevents the fibre bundles from moving, resulting in a uniform FRP with a high strength.

In an example, the CSM-1 was mixed with 3.5 wt. % of Ar-1 powder having a particle size of 50-200 mesh and heated at 280-300 deg. C for 0.5-1 mins. to give a treated mat with a thickness of 5.8 mm. Eight treated mats were stacked and mixed with an unsatd. polyester resin to give a FRP with a thickness of 8 mm. The FRP has a flexural strength of 19.5 kg/mm² and a tensile strength of 9.7 kg.mm².

Dwg. 0/0

Derwent Class: A32; F04

International Patent Class (Main): C08J-005/04

International Patent Class (Additional): B29C-067/14; D04H-003/00

?

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-9796

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

(51)IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/04		7310-4F		
D 0 4 H 3/00	A	7199-3B		
// B 2 9 C 67/14		7310-4F		

審査請求 有 発明の数 1 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-308280
(62)分割の表示	特願昭62-77467の分割
(22)出願日	昭和62年(1987)4月1日

(71)出願人	000116782 旭ファイバーグラス株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目7番1号
(72)発明者	川島 貞男 神奈川県高座郡寒川町一之宮2643
(72)発明者	伊藤 千春 茨城県猿島郡総和町駒羽根1351
(74)代理人	弁理士 梅村 繁郎 (外1名)

(54)【発明の名称】 コンティニューアストランドマット用繊維束結合剤

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 プレス成形に際し、マットを構成する繊維束が移動することなく、均質な強度の大きいFRPを良好な収率で生産し、マットの生産性を向上させる。

【構成】 フマール酸又はマレイン酸とエチレングリコールの反応生成物を主体とするコンティニューアストランドマット用繊維束結合剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フマル酸又はマレイン酸とエチレングリコールの反応生成物を主体とする高不飽和度のアルキッド樹脂粉末よりなるコンティニユアストランドマツト用繊維束結合剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、コンティニユアストランドマツト用繊維束結合剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 構造体パネル又は腰板パネルのようなFRP（エフアールピー）製品をプレス成形法によって製造する場合、下型上にガラス繊維マツトを載置し、マツトに液状の熱硬化性樹脂を注ぎ、下型と雌雄対をなす上型を降下せしめてマツトを型で挟圧加熱し樹脂を硬化せしめる。ガラス繊維マツトとしては、CSM（コンティニユアスストランドマツト）、CM（チョブストランドマツト）等が広く使用される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 均質な所定強度を有するFRP成形品を得るためには、ガラス繊維マツトと液状の樹脂の分布、即ち両者の割合、（或はガラス繊維の含有割合、GCと呼ぶ）を設計値（或は所望値）に保つ必要がある。GCにバラツキが生じ、GCの少ない箇所或は樹脂の含有不良の箇所が生ずると成形品が不均一となり所定強度が得られない。通常GCは成形品全体に亘って一定とする。部分的に強度を大きくする必要があるときには、この部分だけ、他の部分に比しGCを大とすることもありますが、この場合でも、所定範囲内のGCは一定とする必要がある。

【0004】 下型の全面を覆って均質にガラス繊維マツトを載置し、樹脂を均質に注ぎ、ガラス繊維マツトがずれないように上型を降下させ、ついで型を加熱することはGCを均一とするのに有効であるが、この様な方法は手間を要とし、又成形所要時間が大となり、生産能率が低下するので実際的にはなく、工業生産においては次のような方法が採用される。ガラス繊維マツトで予め加熱してある下型を覆い、このほぼ中央部に所定量の液状樹脂を注ぎ、予め加熱してある上型を急速に降下させ、上型の降下によって生ずる圧力によって樹脂を流動せしめて、ガラス繊維マツト全体に行き亘らせて硬化させる。この方法においては、型は予め加熱してあるので、ガラス繊維マツトに注がれた樹脂の粘度は急速に上昇し、樹脂が充分行き亘らない部分、或は樹脂が全く行き亘らない部分を生じたりすることが多く、又ガラス繊維マツトが急速に降下する上型によって移動して裂け目が生じたり、マツトを構成するガラス繊維束が移動して分布が不均一となったり、或は型の移動方向に沿った方向に配列されてこれに直向する方向の強度が低下したりすることもあり、均質なFRP成形品の得られないことが屢々生

じ、歩留り低下の原因となる。

【0005】 このような問題点を解消するためには、次のような性質を有するガラス繊維マツトが要望される。

（1）ガラス繊維マツトに注がれた液状樹脂の流れに対する抵抗が少なく、樹脂がしみ込み易いこと。（wet thruが良好なこと。）wet thruが悪いと、樹脂がマツト全体に行き亘る迄に樹脂粘度が上昇し、樹脂分布が不均一となる。

（2）マツトを構成するガラス繊維束の厚み方向の分布にムラが生じたり、或は上型の下降に伴ってガラス繊維束の位置がずれたり、マツトに裂け目が生じたり、或はガラス繊維束が型の移動方向に一方に配列されたりすることのないようガラス繊維束同志が強固に結合されていること。

【0006】 このようなマツトとしては、CSMが適当であり、9～27 μ のガラス繊維に集束剤を、固型分として、0.1～1.5wt%附与して20～100本集束してなり、1,000m当りの重量が3～145grである長尺のガラス繊維束が湾曲した形状をなしてマツト状に堆積せしめられており、ガラス繊維束同志は、その交点において2～6wt%の結合剤で互いに結合されており、且つその無荷重時の厚みが3.5～6.5mm/450gr/m²、又40gr/m²の荷重を与えた時の厚みが1.5～3.5mm/450gr/m²であるCSMを用いることにより特に好適な結果の得られることを見出し特許出願を行なった。

【0007】 CSMは、ブッシングから引出したガラス繊維に集束剤を附与、集束してガラス繊維束となし、このガラス繊維束を回転する円筒表面に接触させて引張り、移動するコンベア上にランダムに湾曲した形状をなして落下、堆積せしめることによって好適に製造できる。或は、ケーキから引出したガラス繊維束を用いて、上述の方法で製造されたものと類似したコンティニユアスストランドマツトを製造できる。これらのCSMは、CSMを構成するガラス繊維束がプレス成形時に移動しないように固定する必要があり、結合剤を附与してガラス繊維束同志を結合する必要がある。

【0008】 CSMで補強すべき熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂が最も広く使用される。繊維束結合剤としては、不飽和ポリエステル樹脂中に含まれるスチレンによって結合力が低下しないアルキッド樹脂を好適に用いることができる。このような繊維束結合剤を、湾曲した形状をなしてマツト状に堆積せしめられている長尺のガラス繊維束に附与し、加熱硬化せしめる。加熱は、所定温度に保たれた加熱炉中を通過せしめることによって連続的に行なうのが実際的であるが、生産能率を向上させるためには硬化速度が速く、しかも上述した諸特性を満足する繊維束結合剤が要望される。本発明は前述した従来技術の問題点を解消し、CSM製造用として極めて好適なコンティニユアスストランドマツト

用繊維束結合剤を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明においては、上記課題を解決するため、フマル酸又はマレイン酸とエチレングリコールの反応生成物を主体とする高不飽和度のアルキッド樹脂粉末をコンティニュアストランドマット用繊維束結合剤として使用する。

【0010】次に、本発明を更に具体的に説明する。ブッシングから引出したガラス繊維に集束剤を附与して集束し、移動するコンベア上、に湾曲した形状をなして落下せしめ、マット状に堆積せしめる。このためのマット製造装置としては、実公昭43-234号公報記載のものを好適に使用することができ、ガラス繊維束を湾曲した形状をなして均一に分布せしめることができる。

【0011】本発明においては、スチレンに不飽和性の集束剤で集束したガラス繊維束を使用するのが適当である。ここにスチレン不溶性とは、ガラス繊維束をスチレン中に30秒間浸漬し、指でつまんでも繊維束が崩れないことを云う。このような繊維束を使用したマットは、wet thruが良好であることが判明した。ガラス繊維の太さ（直径）は、9～27 μ 、好ましくは13～23 μ 、集束本数は、20～100本、好ましくは30～70本、繊維束の1、000m当りの重量（gr）（以下texという）は、3～145、好ましくは、7～75、集束剤の附与量は、固型分として、0.1～1.5wt%、好ましくは0.5～1wt%とするのが適当である。ガラス繊維集束剤としては、シランカップリング剤、フィルムフォーマー、潤滑剤を含有する溶液が好適に使用でき、公知の方法で附与される。シランカップリング剤としては、アクリルシラン（A174 商品名）が、フィルムフォーマーとしては不飽和ポリエステル樹脂が、潤滑剤としてはアーク185が特に好適である。

【0012】上述したマットに繊維束結合剤を附与する。本発明においては繊維束結合剤としてフマル酸又はマレイン酸とエチレングリコールの反応生成物たる高不飽和度のアルキッド樹脂（以下本結合剤という）粉末を使用する。本結合剤は、広汎な概念においてアルキッド樹脂に含まれるが、その成分として飽和二酸基酸或は不飽和樹脂酸を含まない。そして本結合剤は、硬化速度が大きく、又スチレンにより結合力が低下することもなく、プレス成形中にガラス繊維束の位置がずれないように固定することができる。なお、この樹脂粉末には、0.2～1.5wt%程度のPBOのような過酸化物を添加しておくのが好ましく、硬化速度を一層大とすることができる。本結合剤附与の方法に特に限定はないが、50～200メッシュの本結合剤粉末を、水で湿潤したマット上面に落下させることにより好適な結果をうるることができる。

【0013】本結合剤粉末は、ガラス繊維束、ガラス繊維束同志の交点に特に多量に附着し、後述するように、

本結合剤粉末を附与したマットを加熱することによって硬化し、ガラス繊維束同志を、その交点において結合する。本結合剤の附与量は、2～6wt%望ましくは、3～5wt%とするのが適当である。この量があまり少ないと、ガラス繊維束同志の結合が不十分となってプレス成形時にガラス繊維束の位置がずれ、得られるFRP成形品が不均一となり易い。又、この量があまり多いと、FRP成形品の表面に結合剤に起因する斑点が発生し易い。本結合剤を附与したガラス繊維束マットを、加熱炉に連続的に送り、加熱炉中をマットが通過する間に、マットを加熱し、結合剤を硬化させる。

【0014】加熱温度、加熱時間は、相関聯して定められるが、250～350℃において0.5～1min程度であり、成形用不飽和ポリエステル樹脂を使用した場合に比し、硬化時間を1/2程度に短縮することができる。又、本発明結合剤は粉末状であるため、液状の成形用不飽和ポリエステル樹脂を使用した場合のように、繊維束表面に結合剤被膜が形成され、このためFRPの白化現象を生じ、或は樹脂の含浸不良を生ずることもない。

【0015】単位面積当り所定の重量を有するマットの厚みは、主としてガラス繊維の太さ、集束本数、tex、ガラス繊維束に結合剤を附与して加熱するときの条件によって定まる。例えばtexが小さい場合、マットが高くなり、厚みが大となる傾向を有する。又、加熱時マットをロールで挟圧することによりマットの厚みを小さくすることができる。又、加熱時マットの下面から熱風を吹付けることにより、マットの厚みを大とすることができる。このような条件を適宜選択し、マットの厚みを3.5～6.5mm/450gr/m²とするのが特に好ましく、wet thruを良好とすることができる。

【0016】

【作用】フマル酸又はマレイン酸とエチレングリコールの反応生成物を主体とする高不飽和度のアルキッド樹脂粉末よりなる繊維束結合剤をコンティニュアストランドマットの繊維束同志の結合剤として使用することにより、繊維束同志を結合するためのマットの加熱時間を短縮して、生産性を向上させ、繊維束がプレス成形に際し移動することのないように強固に結合する。

【0017】

【実施例】太さ18 μ のガラス繊維に、不飽和ポリエステル樹脂エマルジョンを3.4wt%、ガンマメタアクリロキシプロピルトリメトキシシランを0.2wt%、潤滑剤としてアーク185を0.1wt%含有する集束剤を、固型分として、0.35wt%附与して、40本集束してなるガラス繊維束を、連続的に移動するコンベア上に、450gr/m²の割合で落下させ、マット状に堆積させた。繊維束結合剤として、フマル酸とエチレングリコールの反応生成物を主体とする不飽和度のアルキッド樹脂の50～200メッシュの粉末（BP

O粉末1%添加)を使用し、このマットに、3.5wt%附与して加熱し、長尺の、26texのガラス繊維束が、湾曲した形状をなして堆積しており、互いにその交点において結合されている、厚み5.8mm、マットを得た。加熱時間は、280℃~300℃で0.5~1minであり、加熱時間を45%に短縮することができた。

【0018】大きさ、100cm×100cmの上記マットを8枚、115℃に保たれた下型上に重ね、不飽和ポリエステル樹脂を注ぎ、120℃に保たれ上型を下降

させ、その温度に10分間加熱し、厚み8mmの、均質なFRPを得た、このFRPの曲げ強度は19.5Kg/mm²、引張り強度は9.7Kg/mm²であった。又、パネルに欠点はまったく発生しなかった。

【0019】

【発明の効果】プレス成形に際し、マッを構成する繊維束が移動することなく、均質な強度の大きいFRPを良好な収率で生産することができる。又繊維束結合剤の硬化速度が大きく、マットの生産性を向上させることができる。